

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)  
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L6: Entry 1 of 2

File: JPAB

Feb 26, 1993

PUB-NO: JP405048145A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05048145 A  
TITLE: OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: February 26, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UEMOTO, TSUTOMU	
KAMATA, ATSUSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	

APPL-NO: JP03222234  
APPL-DATE: August 7, 1991

US-CL-CURRENT: 257/77  
INT-CL (IPC): H01L 33/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a semiconductor which is large area and can emit a light in the region of wavelength shorter than that of blue by adding a II-IV or III-V semiconductor, which forms excitors by catching carries in the luminous region of a group IV semiconductor, into the luminous region, in molecular condition.

CONSTITUTION: This shows the example of an SiC:AlN light emitting diode. The surface of the n-type 6HSiC crystal 10 cut out in (0001) face is processed at high temperature and then is cooled to growth temperature, and then, Al being the raw material of impurities, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NaI (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> being raw materials which includes N, silane gas being the raw material of Si, and propane gas being the raw material of carbon are introduced. First, ammonium gas is introduced into a reaction tube at the same time with the above-mentioned gas, and then trimethyl aluminum is introduced. Then, nickel, on the side of a substrate, and (Ti/Al), on the side of growth, are deposited, and they are annealed in Ar gas at 1000°C so as to form ohmic contact. The manufacture of the light emitting element, whose emission area is violet or outside of violet, becomes possible, and a crystal with large area and good in quality can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&Japio

[Previous Doc](#)   [Next Doc](#)   [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-48145

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

A 8934-4M

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-222234

(22)出願日 平成3年(1991)8月7日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 上本 勉

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地株式  
会社東芝総合研究所内

(72)発明者 鎌田 敦之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地株式  
会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 大胡 典夫

(54)【発明の名称】 光半導体装置およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は高光度で短波長の発光のできる半導体素子を作製する。

【構成】 IⅤ族半導体にⅢⅢ族-V族、またはⅢⅢ-VⅢ族化合物を含む分子を用いて不純物添加を行う。

【効果】 本発明で高光度青色LEDが得られる。

(a)

Si C Si C Si C  
C Si C Si C Si  
Si (A) Si C Si C  
C Si C Si C Si  
Si C Si C (N) C  
C Si C Si C Si

(b)

Si C Si C Si C  
C Si C Si C Si  
Si C Si C Si C  
C Si (A) (N) C Si  
Si C Si C Si C  
C Si C Si C Si

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 I V族半導体の発光領域を具備し、前記 I V族半導体と電気陰極性度が大きく異なることにより前記発光領域中でキャリアを捕獲して励起子を形成する I I - V 族或いは I I I - V 族半導体が前記発光領域に分子状態で添加された事の特徴とする光半導体装置。

【請求項2】 前記 I I - V 族或いは I I I - V 族半導体の各原子数は  $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  から  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  の範囲内にある請求項1に記載の光半導体装置。

【請求項3】 不純物添加原料として I I I 族原子と V 族原子が結合した分子または分子イオンを生じる材料、或いは I I 族原子と V I 族原子が結合した分子または分子イオンを生じる材料を用いることを特徴とする光半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は可視短波長及び紫外線発光素子等に使用する炭化珪素等の半導体素子で構成された光半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在半導体を用いた発光素子で赤から緑までの発光域のものは実用化され各種表示素子に広く用いられている。しかし、3原色としての青色発光のものが未だ開発されていないため、画像の表示用のディスプレイとして欠けている。このため、青色で赤、緑と等しい光度を持つような発光素子も研究が進められている。これまでの赤から緑までの発光素子は Ga (Al) As、Ga N 等の半導体を用いられてきたがこれらの半導体の持つ禁制帯幅では青色を出すことはできない。この様な領域の材料としては Zn Se、Zn S 等の I I - V I 族半導体及び Ga N、立方晶型 BN の I I I - V 族半導体、Si C、ダイヤモンド等の I V 族半導体がある。しかし、一般的にこの様な広禁制帯材料は伝導型制御が困難で、p n 接合が作製可能な物質としては立方晶型 BN と I V 族半導体だけである。しかし、立方晶型 BN は高圧の中でしか作製できない為、実用に足るような大きな結晶が得られないという欠点がある。また、I V 半導体は Si C、ダイヤモンド共に間接型遷移型禁制帯であるため、発光効率が本質的に高くないという欠点がある。この様な間接遷移型半導体において発光効率を高めるのに最も一般的に用いられている方法として、Ga P 半導体で用いられている様なアイソエレクトロニックトラップによる方法がある。このトラップは伝導性を変える不純物ではないがクーロン力で電荷を引きつけ、励起子を構成することによって発光効率を上げる作用がある。しかし、Si C の様な I V 族半導体では伝導帯の構造が Ga P とは異なるので、叙上の如きアイソエレクトロニックトラップはできないと考えられていた。すなわち、Si C の様な I V 族半導体では高光度な発光素子ではできないと考えられていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】以上述べた様に従来技術では、青より短波長領域で発光を行なう高品質で大面積の結晶を得ることはできないため、これを用いた種々のデバイスを作ることはできなかった。

【0004】本発明の目的は叙上の問題点を解決するために、大面積で青よりも短波長域での発光が出来る半導体素子を作製可能にすることにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】この発明にかかる光半導体装置は I V 族半導体の発光領域を具備し、前記 I V 族半導体と電気陰極性度が大きく異なることにより前記発光領域中でキャリアを捕獲して励起子を形成する I I - V I 族或いは I I I - V 族半導体が前記発光領域に分子状態で添加された事の特徴とする光半導体装置を特徴とする。また、この発明にかかる光半導体装置の製造方法は不純物添加原料として I I I 族原子と V 族原子が結合した分子または分子イオンを生じる材料、或いは I I 族原子と V I 族原子が結合した分子または分子イオンを生じる材料を用いることを特徴とするものである。

【0006】ここで分子状態とは、半導体の構成原子が安定な状態になるのに必要な最も少ない原子数での結び付きになっている状態であり、例えば Ga As 半導体では 1 つの Ga と 1 つの As が結合して 1 対になっている 8 価の原子価の状態をいう。

## 【0007】

【作用】本発明者らは、Si C、ダイヤモンド等 I V - I V 族半導体の結晶成長装置について研究を進めた結果、B、Al、Ga などの I I I 族元素、あるいは N、P、As 等の V 族元素、あるいは Be、Zn、Cd 等の I I 族元素、あるいは O、S、Se 等の V I 族元素を添加した場合に、また I I I 族元素、V 族元素がほぼ等量添加されたとき、I I 族元素または V I 族元素がほぼ等量添加されたとき、 $1 \times 10^{16}$  以上かつ  $1 \times 10^{20}$  以下の濃度で発光効率が增大すること、I I I 族元素、V 族元素を不純物元素として添加する場合に於いては、両不純物元素を構成元素として含む分子または分子イオンを用いて成長を行うことによって、得られる半導体層の発光効率が增大することを見出した。また、I I 族元素、V I 族元素不純物元素として添加する場合に於いても同様であることを見出した。

【0008】I I I 族元素と V 族元素、I I 族元素と V I 族元素が同時に添加された場合、特に発明者らの研究において行った I I I 族元素と V 族元素、または I I 族元素と V I 族元素の同時に含む、分子、または分子イオンを用いることにより、隣り合って対の格子位置に I I I 族と V 族の不純物をドーピングすることができたと考えられる。叙上の隣り合って対の格子位置にこの不純物が位置すると原子価は 8 価となり、I V - I V 族半導体中では伝導性を変える不純物とはなり得ない。また、発

光特性は禁制帯幅に近いことから、深い発光中心ができたのではない。これはGaPにおけるアイソエレクトロニックトラップと同様の効果である。また、導入した不純物とSiC、ダイヤモンドとの電気陰性度とを比べた場合、SiC、ダイヤモンドでは不純物に比べ、電気陰性度の大きいCを分子中に含んでいる。このため不純物が導入された場合、不純物回りにホールを捕獲し、励起子を形成する可能性が高い。以上のような考察の結果、これらの不純物は等電子トラップとして電荷を捕捉して発光効率を増加させているものとの結論を得た。

【0009】本発明は、III族とV族元素を含む化合物分子を別々に同時に導入した場合とは明らかに作用の異なるものである。別々に導入した場合、図3(a)のように不純物元素は格子の自由な位置に入る。このため、従来例ではクーロン力は遠距離として強く働き等電子トラップは形成しない。これに対し、本発明の場合、図3(b)の様に隣り合って対の格子位置に入り等電子トラップを形成する。また、従来例では元素の種類を変えた場合発光効率の変化は、ただ不純物のレベルの深さが変わらない限り変化しないのに対し、本発明によれば、不純物レベルの深さとは関係なく、発光効率を増加することができる。また、本発明は、半導体構成元素とドーピングした元素との間の電気陰性度の大きく違う時のみ効果が大きい。

【0010】また、本発明はIII-V、II-VI族半導体とIV族半導体との混晶とは作用は異なる。混晶系の場合、混晶を構成する半導体の性質が現れるもので、たとえば直接遷移形の半導体と混晶を作製した場合、それぞれの半導体の混成比がある値以上で間接遷移から直接遷移型に変化し、発光効率が急激に変化するものである。しかし、この様な効果は、構成する半導体が半導体としての性質を示すほど、大きな存在比率がなければならず、このためには少なくとも、数%以上の混成比が存在しなくてはならない。しかし、本発明はそれより遥かに少ない量から、効果を示しており、作用の違いを示している。

【0011】

【実施例】次に本発明の実施例に係る発光素子につき図面を参照して説明する。

【0012】図1に本発明の一実施例であるSiC:AlN発光ダイオードを断面図で示す。成長方法としては有機金属化学気相成長法(MOCVD法)を用いた。まず、(0001)面に切り出したn型6HSiC結晶10をMOCVD装置に装入し高温で表面処理を行なう。ついで成長温度(1500℃)まで降温した後、キャリアガスで希釈した不純物原料であるAlとNを同時に含む原料のDimethylaminodiethylaluminum((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NAI(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)と、Siの原料であるシランガスと炭素の原料であるプロパンガスを導入する。まず、n型SiC発光層11を成長

するために、伝導決定型不純物としてアンモニアガスを上述のガスと同時に反応管内に導入する。その後、p型SiC層12を成長するため伝導型決定不純物として、トリメチルアルミニウム(TMA)を同時に導入する。そして、n層、p層の成長厚さはそれぞれ5μmと1μm、また、それぞれの層のキャリア濃度は $n=1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $p=5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0013】その後、基板側にニッケル(Ni)、p成長層側に(Ti/Al)を蒸着し、1000℃でArガス中でアニールし、オーミック接触を形成する。図中の13はTi/Al電極、14はNi電極である。その後、ダイヤモンド刃のブレードダイサーでLEDチップに切断する。叙上の如く実施例によれば、従来に比べ発光効率の高いLEDを作成することが可能となった。図2に従来例のDAペアーを用いたLEDと本実施例との比較を行った結果を示す。本発明により、発光効率の大幅な増加が達成された。

【0014】図4に本発明の一変形例であるダイヤモンドEL発光素子を示す。Si基板41上に熱フィラメントCVD法によりダイヤモンド膜を成長させる。そして、発光層中にAlNを導入することにより発光効率が高くなることが確認された。なお、図中の42はAlNを含むダイヤモンド薄膜、43は透明電極、44はAl電極である。

【0015】本発明の変形例としてGa<sub>2</sub>N、ZnOをドーピングした層を発光層として使用するLEDがある。GaP、GaAs、GaSb、その他、III-V族、MgOMgS等II-VI族化合物が一般的に使用可能である。

【0016】ここで、発明者らの研究から、原子番号の大きい方が発光効率が大きいことが確認された。しかしこれらの元素では、隣り合って対の格子位置に不純物を入れることが困難である。そのため、本発明の一変形例として、MBE法において不純物を質量分離機を用いたイオンソースを使用した方法を使用する。図5はCBE法(ケミカルビームエピタキシー)におけるIV族結晶の成長装置の成長法である。原料ガスとしては、トリメチルインジウムとフォスフィンを混合し、プラズマで分解、反応させ、質量分離装置に導入する。そのInAsイオンを基板表面に導入する。半導体原料として、SiH<sub>4</sub>とC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>を熱分解し基板表面に導入する。このようにして導入した不純物は発光中心として非常に有効なことが発明者らの研究により明らかになった。その他ガス原料の組み合わせを変えることにより、AlP、AlAs、AlSb、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe等が使用可能になった。

【0017】また、本発明の一変形例として、イオン注入装置を用い、III-IV、II-VI族の結合したイオンを選択的に半導体結晶中に注入する方法がある。このような作製方法を用いることにより、従来困難であ

5

ったBN、BeO等の不純物添加が可能になった。

【0018】また、成長法としては、MOCVD法以外の気相成長法、例えばMBE（分子線エピタキシ）等の気相成長法が使用可能である。この場合には例えばAlPやGaNを添加するのに、 $C_6H_8AlP$ 、 $C_4H_{10}GaN$ といった原料ガスを使用することができる。

【0019】その他発明の主旨に反しない限り種々変更して使用することが可能である。

【0020】

【発明の効果】本発明により従来困難であった発光域が紫や紫外にある発光素子の製造が可能になった。また、大面積で品質の良い結晶が得られるため工業化が可能となった。

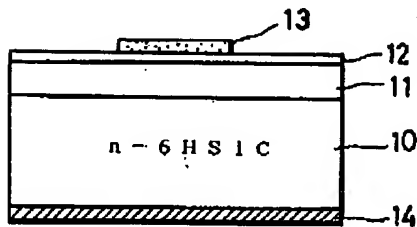
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る発光素子の断面図。

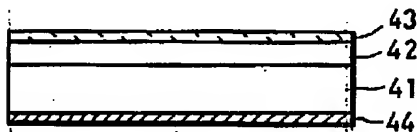
【図2】実施例と従来例の発光スペクトルを示す線図。

【図3】従来例（a）と本発明（b）における不純物原子の格子位置を示す図。

【図1】



【図4】



6

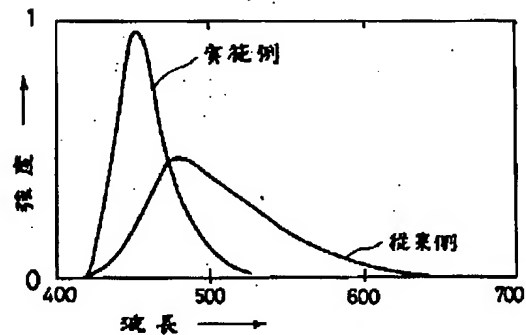
【図4】本発明に係る別の実施例のダイヤモンド発光素子の断面図。

【図5】本発明に係る結晶の製造装置を示す断面図。

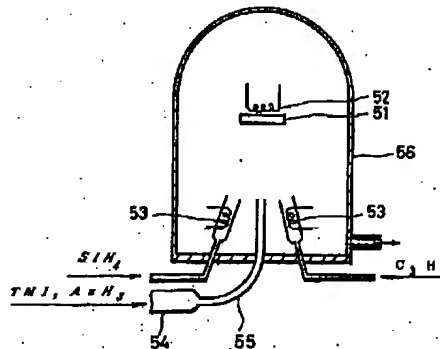
【符号の説明】

- 11…AlN不純物を含むn型SiC発光層
- 12…p型SiC層
- 13…Ti/Al電極
- 14…Ni電極
- 41…Si基板
- 42…AlNを含むダイヤモンド薄膜
- 43…透明電極
- 44…Al電極
- 51…SiC基板
- 52…基板加熱ヒータ
- 53…原料ガス分解用ヒータ
- 54…プラズマ発生用チャンバー
- 55…質量分離装置
- 56…高真空用チャンバー

【図2】



【図5】



(5)

特開平5-48145

【図3】

(a)

S	I	C	S	I	C	S	I	C
C	S	I	C	S	I	C	S	I
S	I	$\textcircled{A}$	S	I	C	S	I	C
C	S	I	C	S	I	C	S	I
S	I	C	S	I	C	$\textcircled{N}$	C	
C	S	I	C	S	I	C	S	I

(b)

S	I	C	S	I	C	S	I	C
C	S	I	C	S	I	C	S	I
S	I	C	S	I	C	S	I	C
C	S	I	$\textcircled{A}$	$\textcircled{N}$	C	S	I	
S	I	C	S	I	C	S	I	C
C	S	I	C	S	I	C	S	I